

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-193188
 (43)Date of publication of application : 30.07.1996

(51)Int.Cl.

C09J163/00
 C09J 7/02
 C08J 7/02
 C09J129/14
 H05K 3/38
 // (C09J163/00
 C09J161:28
 C09J175:04
 C09J107:00)
 (C09J129/14
 C09J163:00
 C08J161:28
 C09J107:00)
 (C09J129/14
 C09J163:00
 C09J175:00
 C09J107:00)

(21)Application number : 07-022321

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1995

(72)Inventor : SAIDA MUNEO
 OHARA MUNEHARU
 SATO TETSURO

(54) ADHESIVE FOR COPPER FOIL AND COPPER FOIL BACKED THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive which can firmly adhere to the surface of a copper foil even without being subjected to roughening treatment causing haloing and etch residue, can provide a high adhesion of a copper foil to a substrate, and has an excellent handleability and to provide a copper foil backed therewith.

CONSTITUTION: An adhesive for a copper foil comprising 40-70wt.%, based on the total weight of the resin component, epoxy resin, 20-50wt.% polyvinyl acetal resin and 0.1-20wt.% melamine resin or urethane resin, wherein a rubber-modified epoxy resin constitutes 5-80wt.% above epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-193188

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. ¹ C 09 J 163/00 7/02 12B/14 H 05 K 3/38	識別記号 J P P J H X J K A J C V	内文整理番号 E 7611-4E	F I	技術表示箇所
---	--	---------------------	-----	--------

審査請求 来請求 請求項の数2 FD (全5頁) 是其頁に記載

(21) 出願番号 特願平7-22321

(22) 出願日 平成7年(1995)1月18日

(71) 出願人 000008183
三井金属鉱業株式会社
東京都中央区日本橋富町3丁目1番1号
(72) 発明者 斎田 実男
東京都世田谷区上馬2-13-4
(72) 発明者 大原 宗治
埼玉県越谷市桜台3-5-27
(72) 発明者 佐藤 智朗
埼玉県上尾市上町2-5-28
(74) 代理人 井理士 伊東 長雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 銅箔用接着剤および該接着剤付銅箔

(57) 【要約】

【目的】 エッチング残やハローイング現象の原因となる銅箔の粗化処理を行わなくとも銅箔表面に強固に密着し、銅箔と基材との高い接着性が図られ、かつ取扱いに優れた接着剤および接着剤付銅箔を提供する。

【構成】 樹脂成分重量に対してエポキシ樹脂40~70重量%、ポリビニルアセタール樹脂20~50重量%、メラミン樹脂またはウレタン樹脂0.1~20重量%を含有し、該エポキシ樹脂の5~80重量%がゴム改性エポキシ樹脂であることを特徴とする銅箔用接着剤。

갑제 2 호증

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂成分総量に対してエポキシ樹脂40～70重量%、ポリビニルアセタール樹脂20～50重量%、メラミン樹脂またはウレタン樹脂0.1～20重量%を含有し、該エポキシ樹脂の5～80重量%がゴム变成エポキシ樹脂であることを特徴とする銅箔用接着剤。

【請求項2】請求項1に記載の接着剤を片面に有する接着剤付き銅箔。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板用積層板の製造に用いられる接着剤および該接着剤付き銅箔に関する。

【0002】

【従来の技術】電子産業で使用されるプリント配線板用積層板は、ガラスクロス、クラフト紙、ガラス不織布等化フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸して得られた半硬化状態としたプリプレグと、その片面または両面に銅箔を張り合せて積層することにより製造される場合が多い。

【0003】このときに使用される銅箔としては、電解銅箔であれば、基材との十分な接着力を確保するためにマット面（粗面）と呼ばれる電解析出の終了面側に粗化処理が施された銅箔が使用されている。

【0004】一般に、基材としてエポキシ樹脂を使用したプリプレグを使用する際には、銅箔は粗化処理のみで基材と十分な接着力が得られるが、基材としてフェノール樹脂を含浸したプリプレグを使用する際には、銅箔の粗化処理だけでは基材と実用的な接着力が得られないことから、銅箔の粗化処理を行った間に、さらに接着剤を塗布、乾燥して半硬化状態の接着剤層を設けた接着剤付き銅箔を組み合わせることにより基材との接着力を確保している。この方法により製造された積層板は、プリント配線板用として実用上満足できる耐熱性、電気特性、耐薬品特性を有している。

【0005】上記した銅箔の粗化処理としては、通常、銅箔の製造時のいわゆるコブ付け処理および多層プリント配線板を製造する際の黒化処理として行われる。製造時のコブ付け処理は、銅箔に銅メッキを施すことにより銅箔のマット面の表面にコブと呼ばれる微細な凹凸を設ける処理である。黒化処理は、回路が形成された基板上の回路（銅箔）を酸化剤により酸化して、表面の銅を突起のある酸化銅に変える処理である。このときに黒化処理を施される面は銅箔の製造時にコブ付け処理されていない銅箔光沢面（電解開始面）、すなわち回路面である。

【0006】これらの処理にはそれぞれ問題点がある。すなわち、コブ付け処理に関しては、コブ付けのためのメッキ浴の管理やメッキ条件が煩雑であることや、基材

(2)

特開平8-193188

2

と銅箔の横層により基材内部に入り込んだコブが、エッティングによる回路形成後の基材表面にエッティング残（銅残）として残りやすいために、微細なパターン形成の障害となる。

【0007】黒化処理は、処理液として次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤が使用されており、酸化剤は処理により分解するので液の濃度や温度の管理が煩雑である。また、酸化剤はアルカリ性溶液であるため、処理後に洗浄する工程等が必要であり、このことによりコストもかかる

ので工業的には不利な面もあった。さらに、黒化処理により内層回路の銅箔表面は、酸化銅で被われることになるが、酸化銅は銅よりも塩酸等に溶解しやすく、内層回路と外層回路とを接続するためにスルーホールを形成する際の工程で、塩酸等により浸食されるいわゆるハローイング現象が生じやすいといった問題があった。このようなハローイング現象が生じると、絶縁特性や周間接続信頼性を低下させ易い。黒化処理を省略する方法としては、銅箔の両面に粗化処理を施したいわゆるダブルトーリート銅箔の使用が提唱されているが、銅箔コストの上昇につながることや、回路形成を粗化処理面上で行うことになるので、微細な回路形成を作成することが困難になり、広く普及するには至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エッティング残やハローイング現象の原因となる銅箔の粗化処理を行わなくても銅箔表面に強固に密着し、銅箔と基材との高い接着性が図られ、かつ取扱いに優れた接着剤および接着剤付き銅箔を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、エポキシ樹脂、ゴムまたはゴム变成エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂からなる銅箔用接着剤および該接着剤付き銅箔を既に提案している（特願平8-243490号）。ここに開示されている接着剤および該接着剤付き銅箔は、従来のものよりも低い温度、圧力で基材との圧着が可能となるが、プレスによる成形は想定されていないので、通常のガラスエポキシプリプレグ（基材）を成形する条件では、接着剤からの樹脂流れが大きくなり、基材との十分な接着性が得られないといった問題があった。本発明はこの問題をさらに解消したものである。

【0010】本発明者等は、基材と銅箔とのプレスによる加圧、加温による圧着でも接着剤からの樹脂の流れが少なく、かつ銅箔の粗化処理を行わなくても銅表面に強固に密着する接着剤を見い出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明の銅箔用接着剤は、樹脂成分総量に対してエポキシ樹脂40～70重量%、ポリビニルアセタール樹脂20～50重量%、メラミン樹脂またはウレタン樹脂0.1～20重量%を含有し、該エポキシ樹脂の5～80重量%がゴム变成エポキシ樹脂で

(3)

特開平8-193188

3

あることを特徴とする。

【0012】本発明に使用されるエポキシ樹脂としては、積層板等や電子部品の成型用として市販されているものであれば特に制限なく使用できる。具体的に例示すれば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、オクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシルイソシアヌレート、N,N-ジグリシルアミニン等のグリシルアミン化合物、テトラヒドロフルタ酸ジグリシルエステル等のグリシルエステル化合物、テトラブロモビスフェノールA等の真露化工エポキシ樹脂等がある。これらのエポキシ樹脂は1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。またエポキシ樹脂としての重合度やエポキシ当量は特に限定されない。

【0013】エポキシ樹脂の硬化剤としては、一般的に知られているジシアソニアミドや有機ヒドラジッド、イミダゾール類等の潜伏性硬化剤や常温では硬化しにくいフェノールノボラック樹脂が好適である。これらの硬化剤の配合量は、それぞれのエポキシ樹脂に対する最適配合量が知られているが、硬化剤としての効果を逸脱しない範囲であれば配合量を変動させることは可能である。また硬化剤の種類は1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。さらに3級アミン等のエポキシ樹脂硬化促進剤も好ましく併用できる。

【0014】本発明の接着剤に配合されるエポキシ樹脂の配合量は、樹脂成分総量の40～70重量%である。配合量が40重量%未満であれば、プリント配線板としての電気特性や耐熱性が悪化し、70重量%を超えて配合すると、多層化の際にプレスにより接着剤からの樹脂流れが大きくなり過ぎて、接着性が低下する。

【0015】本発明において、接着剤を構成するエポキシ樹脂の一部としてゴム変成エポキシ樹脂が使用されるが、接着剤用や塗料用として市販されている製品であれば特に制限なく使用できる。具体的な例を挙げれば、

“EPICLON TSR-880”（商品名、大日本インキ社製），“EPOTOHTO YR-102”（商品名、東都化成社製），“スミエポキシ ESC-500”（商品名、住友化学社製），“EPOMIK VSR-3531”（商品名、三井石油化学社製）等がある。これらのゴム変成エポキシ樹脂は1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。本発明におけるゴム変成エポキシ樹脂の配合量は、全エポキシ樹脂の5～80重量%である。ゴム変成エポキシ樹脂の使用により粗化処理なしの鋼箔表面に対する接着性が頭著に向うるが、5重量%未満の配合ではこの接着性の改良効果が発現せず、80重量%を超えて配合すると接着剤の耐熱性が低下する。

【0016】本発明の接着剤を構成する成分として使用されるポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコ

ールとアルデヒド類の反応により合成される樹脂が使用される。現在、ポリビニルアセタール樹脂として、様々な重合度のポリビニルアルコールと单一または2種類以上のアルデヒド類の反応物が塗料用や接着剤用として市販されているが、本発明ではアルデヒド類の種類やアセタール化度には特に制限なく使用できる。また原料ポリビニルアルコールの重合度は特に限定されないが、接着剤の耐熱性や溶剤に対する溶解性を考慮すると、重合度2000～3500のポリビニルアルコールから合成された製品の使用が望ましい。さらに分子内にカルボキシル基等を導入した変性ポリビニルアセタール樹脂も市販されているが、組み合わされるエポキシ樹脂との相溶性に問題がなければ、特に制限なく使用できる。接着剤に配合されるポリビニルアセタール樹脂の配合量としては樹脂成分総量の20～50重量%である。配合量が20重量%未満であれば先に述べた接着剤からの樹脂流れを改異する効果が発現せず、50重量%を超えると硬化後の接着剤の吸水率が高くなるので、プリント配線板のとしての耐水性が悪くなる。

【0017】本発明の接着剤では、上記成分に加えて、前記ポリビニルアセタール樹脂の架橋材としてメラミン樹脂またはウレタン樹脂が配合される。

【0018】ここで使用されるメラミン樹脂としては塗料用として市販されているアルキルエーテル化メラミン樹脂が使用できる。具体的に例示すると、メチル化メラミン樹脂、カーブチル化メラミン樹脂、1,3-オーブチル化メラミン樹脂、およびこれらの混合エーテル化メラミン樹脂がある。メラミン樹脂としての分子量やアルキルエーテル化度は特に限定されない。

【0019】本発明に使用されるウレタン樹脂としては、接着剤用、塗料用として市販されている分子中にイソシアネート基を含有した樹脂が使用できる。具体的に例示するとトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパンやポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のポリオール類との反応物がある。これらの化合物は樹脂としての反応性が高く、雰囲気中の水分で重合する場合があるので、本発明では、これらの樹脂をフェノール類やオキシム類で安定化したプロツクイソシアネートと呼ばれるウレタン樹脂の使用が好ましい。

【0020】本発明の接着剤に配合されるメラミン樹脂またはウレタン樹脂の配合量は、樹脂成分の総量の0.1～20重量%である。配合量が0.1重量%未満ではポリビニルアセタール樹脂の架橋が不十分となり、接着剤の耐熱性が低下し、20重量%を超えて配合すると、粗化処理を施していない鋼箔との密着性が低下する。

【0021】本発明の接着剤は、上記成分を所定量配合した後、溶剤に溶解し、接着剤組成物として使用され

(4)

特開平8-193188

5

る。溶剤の種類は特に限定されないが、メチルエチルケトンやトルエン等の工業的安価なものが好ましい。溶剤の種類は単一でも2種類以上を併用してもよい。

【0022】本発明の接着剤には、上記必須成分に加えてタルクや水酸化アルミニウムで代表される無機充填剤、消泡剤、レベリング剤、カッピング剤等の添加剤を所望により使用することもできる。これらは接着剤の平滑性の改良や難燃性向上、コストの低減等に効果がある。

【0023】本発明では、上記接着剤組成物を基板上に直接塗布してから溶剤を除去し、半硬化の状態でプレスにより銅箔を張り合わせる方法を用いるか、または接着剤組成物から溶剤を除去して薄膜に加工したシート状接着剤として使用する方法、および接着剤付き銅箔として使用する方法のいずれも可能である。接着剤組成物の塗布量は特に限定されない。

【0024】接着剤付き銅箔として使用する際は、上記接着剤組成物を圧延銅箔または電解銅箔に塗布し、加熱により接着剤を半硬化状態とすることにより製造される。組み合わされる銅箔の厚さは8~100μmのものが用いられる。さらには好ましくは12~35μmである。組み合わされる銅箔の粗化処理は必要としないが、銅箔表面の酸化による変色を防ぐための防錆処理は施してもよい。このときの防錆処理の種類は特に限定されない。

【0025】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を説明する。なお、ここではゴム变成されていないエポキシ樹脂を単に「エポキシ樹脂」、ゴム变成しているエポキシ樹脂を「ゴム变成エポキシ樹脂」という。

【0026】実施例1

エポキシ樹脂（商品名：EPOMIC R-801、三井石油化学社製）40重量部、ゴム变成エポキシ樹脂（商品名：EPOTOHTO YR-102、東都化成社製）20重量部、ポリビニルアセタール樹脂（商品名：デンカブチラール #5000A、電気化学工業社製）30重量部、メラミン樹脂（商品名：ユーパン20SB、三井東圧化学社製）を固形分として10重量部、溶性エポキシ樹脂硬化剤（ジアンジアミド：試薬）2重量部（固形分25重量%のジメチルホルムアミド溶液で添加）、硬化促進剤（商品名：キュアゾール2E4MZ、四国化成社製）0.5重量部を、トルエン、メタノール1:1の混合溶剤に溶解して固形分25重量%の接着剤組成物を調製した。

【0027】上記の接着剤組成物を、粗化処理を行っていない厚さ35μm電解銅箔のマット面に塗布し、風乾後、150°Cにて7分間加熱して、接着剤付き銅箔を作成した。このときの接着剤の厚さは30μmであった。この接着剤付き銅箔の接着剤側に市販の0.2mmガラスエポキシプリフレグ8枚を重ねて、圧力30kg/cm²、温度170°Cにて60分間プレスし、積層板を作成した。

【0028】実施例2

実施例1で用いたゴム变成エポキシ樹脂（商品名：EPOTOHTO YR-102、東都化成社製）をゴム变成エポキシ樹脂（商品名：EPICLON TSR-980、大日本インキ社製）に変更した以外は実施例1と同じ方法にて30μmの接着剤を有する接着剤付き銅箔を作成し、さらに実施例1と同じ方法により積層板を作成した。

【0029】実施例3

実施例1で用いたメラミン樹脂（商品名：ユーパン20SB、三井東圧化学社製）をウレタン樹脂（商品名：コロネートAP-Stable、日本ポリウレタン社製）に変更した以外は実施例1と同じ方法にて30μmの接着剤を有する接着剤付き銅箔を作成し、さらに実施例1と同じ方法により積層板を作成した。

【0030】実施例4

実施例1で作成した接着剤組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布し、風乾後、150°Cにて7分間加熱した。室温で冷却後に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離してフィルム状接着剤を得た。このときのフィルム厚さは50μmであり、室温での粘着性はなかった。

【0031】このフィルム状接着剤を粗化処理していない35μmの電解銅箔のマット面と8枚のガラスエポキシプリフレグとの間に挟み、圧力30kg/cm²、温度170°Cにて60分間プレスして積層板を作成した。

【0032】比較例1

実施例1で作成した接着剤付き銅箔に代えて、粗化処理を行っていない35μmの電解銅箔のマット面側に、市販の0.2mmガラスエポキシプリフレグ8枚を重ねて圧力30kg/cm²、温度170°Cにて60分間プレスし、積層板を作成した。

【0033】比較例2

実施例1で用いたゴム变成エポキシ樹脂（商品名：EPOTOHTO YR-102、東都化成社製）をエポキシ樹脂（商品名：EPOTOHTO YD-128、東都化成社製）に変更した以外は実施例1と同じ方法により接着剤組成物を調製した。

【0034】上記の接着剤組成物を用いて、実施例1と同じ方法にて30μmの接着剤を有する接着剤付き銅箔を作成し、さらに実施例1と同じ方法により積層板を作成した。

【0035】比較例3

実施例1で用いたメラミン樹脂（商品名：ユーパン20SB、三井東圧化学社製）をフェノール樹脂（商品名：SHONOL BLS-364、昭和高分子社製）に変更した以外は実施例1と同じ方法にて30μmの接着剤を有する接着剤付き銅箔を作成し、さらに実施例1と

(5)

特開平8-193188

7

同様の方法により積層板を作成した。

【0036】実施例1～4、比較例1～3で各々得られた積層板を用いて、以下の評価を行った。その結果を表1に示す。

1. 常態引き剥し強さ(10mm幅、JIS C 6481に準拠)
* 2. ハンダ処理後引き剥し強さ(10mm幅、JIS C 6481に準拠)

3. ハンダ耐熱性(JIS C 6481に準拠)

【0037】
【表1】

実施例・ 比較例	引き剥し強さ 常態 (Kgf/cm)	引き剥し強さ ハンダ後(S8) (Kgf/cm)	ハンダ耐熱性 (Sec.)
実施例1	1.58	1.52	120以上
実施例2	1.46	1.44	120以上
実施例3	1.48	1.44	120以上
実施例4	1.44	1.41	120以上
比較例1	0.28	0.22	120以上
比較例2	0.85	0.77	120以上
比較例3	1.03	0.99	120以上

【0038】この表1の結果より、実施例はいずれもJIS C 6482に規定されている引き剥し強さ1.4kgf/cm以上を常態およびハンダ後のいずれにおいても満足している。のことから、本発明の鋼箔用接着剤および接着剤付き鋼箔を使用することにより、粗化處理なしの鋼箔でも鋼箔と基材との接着性に優れたプリント配線板が得られることが明らかである。

【0039】

【発明の効果】本発明の接着剤を使用することにより、※

※鋼箔に粗化處理を行うことなしに、鋼箔と基材との優れた接着性を有する。従って、本発明により鋼箔製造時のコブ付け処理や多層プリント配線板形成時の熟化處理を省略できる。それ故、本発明の接着剤付き鋼箔をプリント配線板用積層板に使用することにより、エッティング残がなく、またハローイング現象が生じることがないのと、緻密な回路を形成したプリント配線板および被覆特性、層間接続信頼性の高い多層配線板が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.C1.
//(C08J 163/00

識別記号 序内整理番号

F1

技術表示箇所

161:28

175:04

107:00)

(C09J 129/14

163:00

161:28

107:00)

(C08J 129/14

163:00

175:00

107:00)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-010794
(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
C08L 29/14
C08L 63/00
C25D 1/04
H05K 3/38

(21)Application number : 09-171990

(71)Applicant : NIPPON DENKAI KK

(22)Date of filing : 27.06.1997

(72)Inventor : IIDA TAKUYA
NARISHIMA RYOICHI
YOKONO ATARU

(54) COPPER FOIL FOR COPPER-CLAD LAMINATE AND COPPERCLAD LAMINATE EMPLOYING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide peeling strength, the same degree as a case wherein a roughened copper foil is used or higher than the case, and prevent copper grain from remaining a resin after etching treatment, by a method wherein a plurality of layers of adhesive agent having a specified composition, are applied and formed on a non-roughened copper foil.

SOLUTION: In a copper foil for copper-clad laminate, consisting of two layers or more of adhesive layer, provided on a non-roughened copper foil, the first layer of the adhesive layer contains less than 1-50 pts.wt. of epoxy resin in 100 pts.wt. of polyvinyl acetal resin. The second layer of the adhesive layer is an adhesive layer wherein 50-500 pts.wt. of epoxy resin is blended into 100 pts.wt. of polyvinyl acetal resin. A lining layer, consisting of one kind or more of metal, alloy, oxide hydroxide and hydrate, which are containing one kind or more of elements of Cu, B, Al, P, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, In, Sn, Mo, Pd, Pb, W and Si, is provided under the first adhesive layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]